

PAT-NO: JP403088837A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03088837 A

TITLE: RESIN COMPOSITION AND LAMINATE

PUBN-DATE: April 15, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AOYAMA, AKEMASA

UEMURA, JUNICHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

KURARAY CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01226696

APPL-DATE: August 31, 1989

INT-CL (IPC): C08L023/26, B32B027/28 , C08G059/20 , C08L023/26 , C08L029/04  
, C08L063/00

US-CL-CURRENT: 428/500

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a resin composition having excellent transparency, gas barrier properties, falling impact resistance, flexing resistance, etc., by blending a specific saponified ethylenevinyl acetate copolymer with a specific amount of epoxy group-containing olefin-based copolymer.

CONSTITUTION: (A) 60-95wt.%, preferably 70-90wt.% saponified ethylenevinyl acetate copolymer having 20-60mol%, preferably 25-55mol% ethylene content and >95mol%, preferably >98mol% degree of saponification is blended with (B) 40-5wt.%, preferably 30-10wt.% epoxy group-containing olefin-based copolymer having 700-10,000, preferably 1,000-6,000 epoxy group equivalent.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

DERWENT-ACC-NO: 1991-153145

DERWENT-WEEK: 199701

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Resin compsn. for laminate for containers and tubes -  
comprises ethylene!-vinyl! acetate copolymer and an  
olefinic polymer

PATENT-ASSIGNEE: KURARAY CO LTD[KURS]

PRIORITY-DATA: 1989JP-0226696 (August 31, 1989)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 03088837 A</u>	April 15, 1991	N/A	000	N/A
JP 2558358 B2	November 27, 1996	N/A	006	C08L 023/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 03088837A	N/A	1989JP-0226696	August 31, 1989
JP 2558358B2	N/A	1989JP-0226696	August 31, 1989
JP 2558358B2	Previous Publ.	JP 3088837	N/A

INT-CL (IPC): B32B027/28, C08G059/20, C08J005/18, C08L023/26,  
C08L029/04, C08L063/00, C08L023/26, C08L023/08, C08L051/06,  
C08L023/08, C08L023/26, C08L029/04, C08L051/06

RELATED-ACC-NO: 1995-032866, 1996-513893

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 03088837A

BASIC-ABSTRACT:

A resin compsn. comprises (A) 60-95 wt.% of a saponified ethylene-vinyl acetate copolymer with an ethylene content of 20-60 mol% and a vinyl acetate saponification deg. of at least 95 mol% and 40-5 w.t% of an olefinic polymer introduced with 700-10000 equiv. of epoxy gps.

USE/ADVANTAGE - Resin compsns. are provided with good transparency, gas barrier properties and flexibility such as drop impact and flexing resistance, airtightness in the multilayer tubes, skin packaging and shrink film properties. Useful for containers with drop impact resistance, tubes with air tightness, bags with good flexibility and films with good skin packaging and shrink film suitability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0vi

TITLE-TERMS: RESIN COMPOSITION LAMINATE CONTAINER TUBE COMPRISE POLYETHYLENE  
POLYVINYL ACETATE COPOLYMER OLEFINIC POLYMER

DERWENT-CLASS: A17 A21 A92 P73

CPI-CODES: A04-G01B; A07-A02C; A10-E09A; A12-B07; A12-P01;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0218 0226 0241 3155 0789 1282 2007 2008 3235 3236 2467 2513 2514  
2518 2534 2544 2562 2595 2601 2617 2625 2628 2654 3255 2718 2726 2774 2779 2790  
2831 2833 0233 0246 0502 3055 0607 1632  
Multipunch Codes: 014 02& 034 040 041 04& 047 066 067 226 231 244 245 27& 289  
331 381 415 429 435 437 443 450 456 463 477 489 494 497 512 514 516 523 540 541  
547 551 556 560 563 566 57& 575 58& 59& 596 674 675 722 724 014 02& 034 040\041

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-88837

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月15日

C 08 L 23/26  
 B 32 B 27/28  
 C 08 G 59/20  
 C 08 L 23/26  
 29/04  
 63/00  
 //(C 08 L 29/04  
 23:26)

LDM A 7107-4J  
 102 6762-4F  
 NHW 8416-4J  
 LDA B 7107-4J  
 NJN 8416-4J

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 樹脂組成物および積層体

⑯ 特 願 平1-226696

⑰ 出 願 平1(1989)8月31日

⑱ 発 明 者 青 山 明 正 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑲ 発 明 者 植 村 純 一 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内  
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地  
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

樹脂組成物および積層体

## 2. 特許請求の範囲

(1) エチレン含量が20～60モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が95モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(A)60～95重量%とエポキシ当量にして700～10000のエポキシ基を導入したオレフィン系重合体(B)40～5重量%からなる樹脂組成物。

(2) 請求項1記載の樹脂組成物層を少なくとも1層含む積層体。

## 3. 発明の詳細な説明

## A. 産業上の利用分野

本発明は、透明性とガスバリアー性に優れ、耐落下衝撃性、耐屈曲性、エアバック防止性、スキンパツク包装適性、シュリンクフィルム適性などの柔軟性に優れる樹脂組成物及びこの組成物層を少なくとも1層含む積層体に関する。

## B. 従来の技術

エチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(以下EVOHと記す)は、他の樹脂と比較して透明性、ガスバリアー性、耐油性、保香性の極めて優れた熱可塑性樹脂であり、種々のガスバリアー性フィルム、ガスバリアー容器のガスバリアー層に使用されている。しかしEVOHをガスバリアー層とする多層フィルム、多層容器は、しばしばEVOHの高い剛性に起因する問題が発生することがある。例えば内容物を充填した多層フィルムや容器が落下時に破袋、破壊がおきやすいこと、内容物を充填した多層フィルムに輸送時の屈曲や振動によりピンホールが発生すること、多層チューブのエアバックの発生、スキンパツク包装時のシワ発生、シュリンク包装用フィルムとしての延伸性、収縮性不足の問題などが挙げられる。そこでEVOHに他の熱可塑性樹脂をブレンドし、これらの欠点を改善する方法が提案されている。例えばEVOHにエチレン-カルボン酸ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体をブレンドすると耐屈曲性が改善されること(特

開昭81-220839)やEVOHに $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸無水物変性のエチレン-カルボン酸ビニルエステル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体をブレンドするとEVOHの耐衝撃性が改善されること(特開昭61-83035)が知られている。しかし、これらの方法ではEVOHの耐屈曲性、耐衝撃性は改善されるがEVOHの特徴である透明性が損なわれ、透明性が必要な用途では実用化されていない。

透明性の良好な組成物としてはEVOHとポリアミドからなる組成物が挙げられるが、ブレンドによるガスバリアー性の低下が大きく、また成形時の熱安定性が悪く、短時間でゲルが発生する問題があり、この組成物についても実用化されていない。

また、EVOHにエチレン-酢酸ビニル共重合体部分けん化物をブレンドすること及びポリオレフィンとの層間接着性が付与されることや、低温ヒートシール性が付与されることについて、特公昭51-4851及び特開昭60-161477に記載されてい

は、耐落下衝撃性、エアータック防止性、スキントック適性、シユリンクフィルム適性に優れた積層体としてきわめて有用であることを見だし、本発明を完成するに至った。

本発明に使用されるEVOHは、エチレン含量20~80モル%、好適には25~55モル%、酢酸ビニル成分のけん化度95モル%以上、好適には98モル%以上の樹脂である。エチレン含量が20モル%未満では、熔融成形時にゲル化しやすいため美麗なフィルム等成形物が得られないばかりでなく、高湿度下でのガスバリアー性が悪化する。一方、エチレン含量が80モル%より高いとガスバリアー性が大きく悪化して好ましくない。けん化度が95モル%未満では、エチレン含量が20モル%未満の場合と同様、熔融成形時にゲル化しやすく、長時間にわたる安定な運転ができない。また、EVOHのメルトインデックス(温度190℃、荷重2100gの条件で測定した値;以下MIと記す)は、特に制限はないが、0.1~50g/10分が好ましく、より好適には0.5~15g/10分である。さらに、本発明に

るが、これらの従来技術でフィルムなどの成形品を作製すると柔軟性の不足、熱安定性の不良、ネツクインが激しく成形性が不良であることなどの問題があり、また、スジや梨地などの模様が膜面に発生するなどの欠点がある。

### C. 発明が解決しようとする課題

本発明は、上記問題点のない、すなわち、透明性、ガスバリアー性が良好であり、耐落下衝撃性、耐屈曲性、エアータック防止性、スキントック適性、シユリンクフィルム特性などの柔軟性を有する樹脂組成物及び積層体を提供するものである。

### D. 課題を解決するための手段

本発明者らは、エチレン含量が20~80モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が95モル%以上のエチレン-酢酸ビニル共重合体けん化物(A)60~95重量%とエポキシ当量にして700~10000のエポキシ基を導入したオレフィン系重合体(B)40~5重量%からなる樹脂組成物は、透明性、ガスバリアー性が良好で、EVOH単体と比べ柔軟性が格段に高く、該樹脂組成物層を少なくとも1層含む積層体

いうEVOHは、5モル%以下の範囲の共重合モノマーで変性されていてもよく、変性用モノマーとしては、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、高級脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル、N-ビニルピロリドン、N-ノルマルブトキシメチルアクリルアミド、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド類あるいはその4級化物、N-ビニルイミダゾールあるいはその4級化物等を例示することができる。

本発明に使用されるエポキシ基を導入したオレフィン系重合体とは、オレフィン単量体とエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体とをランダム共重合させたり、オレフィン系重合体にエポキシ基含有エチレン性不飽和単量体をパーオキサイド、熱、光、イオン化放射線等の開始剤を用いてグラ

フト重合させて得られる変性オレフィン系重合体等である。エポキシ基含有エチレン性不飽和単量体としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、ビニルグリシジルエーテル、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシメタクリレートのグリシジルエーテル等が挙げられる。変性量は、エポキシ当量にて700~10000、より好適には1000~6000である。ここで、エポキシ当量とはエポキシ基を1g当量含有する樹脂のg数で表される。エポキシ当量が700未満では、増粘が激しくゲル化を起こしたり、成形性を損なうなどの欠点を生じ、一方、10000を越える場合は、EVOHとの相溶性が乏しいためか、組成物の透明性、機械的性質が不良で好ましくない。また、オレフィン単量体としてはエチレン、プロピレン、ブチレン等が挙げられ、さらにオレフィン系重合体の具体例としては、ポリエチレン（低密度、中密度、高密度）、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体等のエチレン-α-オレ

フィン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ブチルゴム等が挙げられるが、特に好適には、低密度ポリエチレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体が用いられる。なお、上記オレフィン系重合体は、他の不飽和単量体を本発明の目的を損なわない範囲で少量共重合されていても差し支えない。また、本発明においてエポキシ基を導入したオレフィン系重合体のMIは、特に制限はないが、0.1~50g/10分が好ましく、より好適には0.5~15g/10分である。

本発明の樹脂組成物は、EVOH(A)とエポキシ基を導入したオレフィン系重合体(B)との混合物であるが、その配合割合は、 $A/B = 60 \sim 95/40 \sim 5$ （重量比）であり、より好適には $A/B = 70 \sim 90/30 \sim 10$ （重量比）である。エポキシ基を導入したオレフィン系重合体の配合量が組成物に対し5重量%未満では、耐落下衝撃性、耐屈曲性が乏しい。一方、40重量%を越える場合は、透明

性が不良であるのみならず、ガスバリアー性が不良である。

EVOHとエポキシ基を導入したオレフィン系重合体との混合方法は、パンバリーミキサー、単軸あるいは二軸スクリーウ押出機、ブラベンダープラストミル等を用いる方法があるが、各樹脂を直接各種成形機に供給して成形機で混練しながら成形加工してもよい。また、これらを混練する際に可塑剤、滑剤、酸化防止剤、着色剤、各種樹脂などを、本発明の作用効果が損なわれない範囲で添加しても差し支えない。

本発明の樹脂組成物は、積層体で用いることが好ましい。この際、本発明の樹脂組成物は中間層、最外層、最内層のいずれの層にも用いることができる。本発明の樹脂組成物と積層する樹脂としては、特に制限はないが、一般には透明性の良好な樹脂が好ましく、例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテン等のポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、

エチレン-アクリル酸エステル共重合体、アイオノマー等のオレフィンを主体とする共重合体、ポリスチレン、ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル等、またはこれらの混合物が例示される。これらのうち特に好適に用いられるのは、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体の単独またはこれらの混合物である。

また、これらの樹脂と本発明の樹脂組成物との層間接着力が十分でない場合は、接着性樹脂層を設けることが好ましい。接着性樹脂としては、実用段階でデラミネーションを起こさないものであればよく、特に限定されないが、不飽和カルボン酸またはその無水物をオレフィン系重合体（例えば、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン、オレフィンとこれと共重合し得る不飽和単量体（ビニルエステル、不飽和カルボン酸エス

テル等)との共重合体、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルエステル共重合体)に化学的に(例えば付加反応、グラフト反応により)結合させて得られる、カルボキシル基を含有する変性オレフィン系重合体が挙げられる。具体的には、無水マレイン酸グラフト変性ポリプロピレン、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-エチルアクリレート共重合体、無水マレイン酸グラフト変性エチレン-酢酸ビニル共重合体等から選ばれた1種または2種以上の混合物が好適なものとして挙げられる。またこれらの接着性樹脂にはEVOH、例えば本発明の樹脂組成物を、本発明の効果を損なわない範囲で混合することも可能である。本発明の樹脂組成物は、積層体としてフィルム、シート、チューブ、ボトル等に成形することができ、各層の厚み構成には特に制限はないが、透明性の点から本発明の樹脂組成物は300 $\mu$ 以下の厚みで使用することが好ましく、より好適には200 $\mu$ 以下である。

本発明の樹脂組成物を積層する方法は、特に制

限はないが、共押出法、押出ラミネーション法、ドライラミネーション法等が挙げられ、とりわけ共押出法によると本発明の樹脂組成物の特徴が発揮できるため好適である。

このようにして得られた積層体は、耐落下衝撃性の優れた容器、エアータック防止性に優れたチューブ、耐屈曲性の優れたバッグインボックス、スキントック通性、シユリンクフィルム特性に優れたフィルム等として使用することができる。

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれによつて何ら限定を受けるものではない。実施例中の「部」あるいは「%」は、特に断りがない限り重量基準である。

#### E. 実施例

##### 実施例1

エチレン含量が32モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が89.4モル%、180℃、2160g荷重の条件下でASTM D1238 65Tに準じて測定したメルトインデックス(MI)が4.0g/10分のEVOH 70部とエポキシ当量が1050で、MIが4.3g/10分

のグリシジルメタクリレートランダム共重合変性低密度ポリエチレン30部とを30 $\phi$ の異方向2軸押出機により、温度220℃でブレンドペレット化した。ついでこのペレットを用いて、40 $\phi$ の押出機とTダイとからなる製膜機により、押出機温度180~220℃、Tダイ温度215℃の条件で製膜し、厚さ25 $\mu$ のフィルムを得た。該フィルムについて膜面、成形性、ヘイズ、ループステイフネス、耐屈曲性、ヤング率、酸素ガス透過量(OTR)の評価を行った。

膜面の評価は、スジ、梨地、ブツについて目視により表1に示すA~Eの5段階にランク付けして行った。

表 1

ランク	ス	ジ	梨	地	ブ	ツ
A	な	し	な	し	な	し
B	微小スジあり		微小梨地あり		ごくわずかなり	
C	あ	り	あ	り	少しあり	
D	激	しい	激	しい	多	い
E	製	膜	不	可		

ヘイズは、日本精密光学(株)ボイツク積分球式光線透過率計を用いて測定した。

ループステイフネスは、東洋精機社製のループステイフネステスターにより幅15mmのフィルムを長さ60mmのループ状に曲げ、ループの径が20mmになるまで圧縮したときの反発力を20℃、65%RHの条件下で測定した。ループステイフネスは、エアータック防止性の尺度として重要であり、ループステイフネスの小さい組成物がエアータック防止性が良好であると考えられる。

耐屈曲性の評価は、理化学工業(株)製のゲルボフレックステスターを用い、12インチ×8インチのフィルムを直径3.5インチの円筒状となし、両端を把持し、初期把持間隔1インチ、最大屈曲時の把持間隔1インチ、ストロークの最初の3.5インチで40度の角度のひねりを加え、その後の2.5インチは直線水平動である動作の繰り返し往復運動を40回/分の速度で、20℃、65%RH条件下、300回繰り返した後のフィルムについて、そのピンホール数を求めることにより行った。

ヤング率は、ASTM D-882-67に準じて、20℃、65%RH条件下で測定した。ヤング率は、スキンバック適性、シユリンクフィルム適性との関連で重要である。すなわち、延伸工程を含むスキンバック包装、シユリンクフィルム包装では、より小さい力で延伸できる低ヤング率の樹脂組成物が適しているといえる。

酸素ガス透過量(OTR)の測定は、Modern Control社製のOX-TRAN 10-50Aを使用し、20℃、65%RH条件下で測定した。

各々の評価結果を表2に示したが、この樹脂組成物は膜面、透明性とも良好で、ループステイフネス、耐屈曲性、ヤング率などで表される柔軟性及びガスバリアー性に優れている。

#### 実施例2～5

各種EVOH及び各種エポキシ基含有オレフィン系重合体を用い、実施例1と同様に厚み25μのフィルムを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。ここで、各実施例で用いた各種エポキシ基含有オレフィン系重合体は以下に示すもので

いずれも、膜面、透明性ともに良好で、またループステイフネス、ヤング率で表される柔軟性及びガスバリアー性に優れている。

#### 比較例1

実施例1において、エチレン含量が32モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.4モル%、MIが4.0g/10分のEVOH 70部とエポキシ当量が1050で、MIが4.3g/10分のグリシジルメタクリレートランダム共重合変性低密度ポリエチレン30部とからなる樹脂組成物に代えて、該EVOH単独の厚み25μのフィルムを作製して各種評価した結果を表2に示す。膜面、透明性及びガスバリアー性は良好であるものの、ヤング率が高く、柔軟性に乏しいため、耐屈曲性が不良である。

#### 比較例2～8

各種EVOH及び各種エポキシ基含有オレフィン系重合体を用い、実施例1と同様に厚み25μのフィルムを作製し、各種評価を行った。結果を表2に示す。なお、比較例2、比較例3及び比較例7で用いたエポキシ基含有オレフィン系重合体は、

ある。すなわち、実施例2では、エポキシ当量が2900で、MIが4.1g/10分のグリシジルメタクリレートランダム共重合変性低密度ポリエチレンを用いた。実施例3では、エチレン含量88重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体100部にグリシジルアクリレート3部及びジクミルパーオキサイド0.5部を加え、ブラベンダープラストミル中で150℃、80分間混練して得た、エポキシ当量が5000で、MIが2.0g/10分のグリシジルアクリレートグラフト化エチレン-酢酸ビニル共重合体を用いた。実施例4では、エポキシ当量が830で、MIが2.0g/10分のグリシジルアクリレート共重合変性低密度ポリエチレンを用いた。また、実施例5では、エチレン含量90重量%のエチレン-プロピレン共重合体100部にアリルグリシジルエーテル10部及びジクミルパーオキサイド0.6部を加え、ブラベンダープラストミル中で170℃、10分間混練して得た、エポキシ当量が1200で、MIが3.4g/10分のアリルグリシジルエーテルグラフト化エチレン-プロピレン共重合体を用いた。実施例2～5の

実施例1に記載のそれと同じである。また、比較例8で用いたエポキシ基含有オレフィン系重合体は、実施例4に記載のそれと同じである。比較例3では、エチレン含量88重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体100部にグリシジルアクリレート1部及びジクミルパーオキサイド0.5部を加え、ブラベンダープラストミル中で150℃、80分間混練して得た、エポキシ当量が12000で、MIが1.9g/10分のグリシジルアクリレートグラフト化エチレン-酢酸ビニル共重合体を用いた。比較例5では、エポキシ当量が600で、MIが1.1g/10分のグリシジルアクリレート共重合変性低密度ポリエチレンを用いた。

比較例2は、比較例1と同様、膜面、透明性及びガスバリアー性は良好であるものの、ヤング率が高く、柔軟性に乏しいため、耐屈曲性が不良である。これはエポキシ基含有オレフィン系重合体の配合割合が3%で少なすぎるためと考えられる。

比較例3は、エポキシ基含有オレフィン系重合体の配合割合が50%と多い場合で、柔軟性は高い

が、ガスバリアー性が著しく不良である。

比較例4は、柔軟性は高いが、エポキシ当量が低いためか、エポキシ基含有オレフィン系重合体の分散状態が不良で、透明性が不良である。

比較例5～7は、ブツが多く、膜面が極めて不良である。

比較例8は、EVOHのエチレン含量が85モル%と高い場合で、柔軟性は良好であるものの、ガスバリアー性が低いため実用的ではない。

以下余白

表 2

	EVOH (樹脂A)			エポキシ基含有オレフィン系重合体(樹脂B)				混合比 A/B	膜 面			フ イ ル ム 特 性				
	エチレン (モル%)	けん化度 (モル%)	M I (g/100g)	ベースとなる オレフィン系重合体	エポキシ 基含有率 (モル%)	M I (g/100g)			ス ジ	梨 地	ブ ツ	ハ イ ズ (%)	水蒸気透過 係数 (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)	伸び率 (%)	ヤング率 (kg/mm <sup>2</sup> )	O T R (cc/m <sup>2</sup> ・day・atm)
実施例1	32	99.4	4.0	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	1050	4.3	70/30	A	A	A	4	200	0	120	0.5
実施例2	32	99.4	4.0	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	2900	4.1	70/30	A	A	A	4	210	0	120	0.5
実施例3	44	99.1	1.6	エチレン-プロピレン共重合体 (エチレン 88wt%)	グリシジルアクリレート	5000	2.0	80/20	A	A	A	3	170	0	110	1.2
実施例4	50	99.0	15	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	830	10	93/7	A	A	A	2	230	0	130	1.5
実施例5	25	99.7	(6.2)	エチレン-プロピレン共重合体 (エチレン 90wt%)	アクリルグリシジルエーテル	1200	3.4	65/35	A	B	A	4	200	0	110	0.7
比較例1	32	99.4	4.0	-	-	-	-	100/0	A	A	A	2	400	> 100	220	0.3
比較例2	32	99.4	4.0	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	1050	4.3	97/3	A	A	A	2	370	> 100	190	0.3
比較例3	32	99.4	4.0	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	1050	4.3	50/50	A	A	A	8	50	0	60	60
比較例4	44	99.1	1.6	エチレン-プロピレン共重合体 (エチレン 88wt%)	グリシジルアクリレート	12000	1.6	80/20	A	C	A	25	180	0	110	1.3
比較例5	44	99.1	1.6	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	600	1.1	80/20	C	B	E	40	190	0	120	2.5
比較例6	25	92.1	1.8	エチレン-プロピレン共重合体 (エチレン 90wt%)	アクリルグリシジルエーテル	1200	3.4	65/35	C	C	E	4	200	0	110	0.7
比較例7	18	99.5	(7.5)	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	1050	4.3	70/30	C	B	E	4	230	5	140	2.5
比較例8	65	98.5	25	低密度ポリエチレン	グリシジルアクリレート	830	10	93/7	C	A	A	15	70	0	60	30

(注) MIの値で( )を付したものは、210℃、荷重2160gの条件で測定したもので、190℃、荷重2160gの条件で測定した値に換算すると実施例5の6.2は3.0となり、比較例7の7.5は3.5となる。他は、190℃、2160gの条件での値。



## 実施例 6

エチレン含量が44モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.1モル%、MIが5.5g/10分のEVOH 70部とエポキシ当量が1050で、MIが4.3g/10分のグリシジルメタクリレートランダム共重合変性低密度ポリエチレン30部とからなる厚み15μの中間層と、該中間層の両側に厚み各30μの4-メチル-1-ペンテンを共重合成成分とし、該共重合成成分を3.2モル%含み、MIが2.1g/10分の直鎖状低密度ポリエチレンからなる表面層を有し、各層間に厚み5μの酢酸ビニル含量20重量%、無水マレイン酸含量0.5重量%の無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体からなる接着性樹脂層を介して配された全層85μの積層フィルムを3基の押出機、3種5層用多層ダイヘッドを用いて共押出法により得た。中間層に用いた樹脂組成物は、あらかじめ押出機によりブレンドしたペレットを用いた。得られた積層フィルムについて、ゲルポフレックステストを該積層フィルムにピンホールの発生を認めるまで行くとともに、該ピン

ホール発生に至るまでの各段階での酸素ガス透過量を20℃、65%RHの条件下で測定した。各段階での屈曲疲労度の試料については、12インチ×8インチの平面となし、その中央部で測定した。測定結果を表3に示す。ピンホール発生までの屈曲疲労テスト過程においては、酸素ガス透過量の変化はほとんどなかった。また、ピンホール発生は該屈曲疲労テスト7000往復を経過するまで認められず、7100往復経過後、ピンホールの有無を検査に付した時点でピンホール1個がすでに発生しているのを認めた。また、各層間のデラミネーションは全く見られなかった。該フィルムのヘイズは5%であり、透明性が良好で、スジ、梨地も全く見られなかった。

## 比較例 9

実施例6において、中間層にエチレン含量が44モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.1モル%、MIが5.5g/10分のEVOH単独を用いたほかは、実施例6と同様にして積層フィルムを作製し、各種評価を行った。結果を表3に示す。該フィルム

は柔軟性が乏しく、耐屈曲疲労性が不良である。

表 3

	屈曲疲労テスト 往復数(回)	ピンホール数 (個)	酸素透過量 (cc/m <sup>2</sup> ·day·ata)	ヘイズ (%)
実施例6	0	0	1.7	5
	1000	0	1.8	
	2000	0	1.8	
	3000	0	1.8	
	7000	0	1.8	
比較例9	0	0	1.2	3
	300	0	1.4	
	500	5	2000以上	
	1000	100以上	2000以上	

## 実施例 7

エチレン含量が44モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.1モル%、MIが5.5g/10分のEVOH 70部とエポキシ当量が2900で、MIが4.1g/10分のグリシジルメタクリレートランダム共重合変性低密度ポリエチレン30部とからなる平均厚み50μの中間層と、該中間層の両側に酢酸ビニル含量5重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体70部、

無水マレイン酸含量0.5重量%の無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体30部からなる全層平均厚み各300μの内外層を有する容器(内容量10ℓ)を2台の押出機、2種3層用多層ダイヘッドを用いて、共押出・ダイレクトブロー成形により得た。なお、ここで中間層に用いた樹脂組成物は、あらかじめ押出機によりブレンドしたペレットを用いた。この容器に水10ℓを充填し、1mの高さから3回落下させたが破袋せず、良好な耐衝撃性を示した。

## 比較例 10

実施例7において、エチレン含量が44モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.1モル%、MIが5.5g/10分のEVOH 70部とエポキシ当量が18000で、MIが3.5g/10分のグリシジルメタクリレート共重合変性低密度ポリエチレン30部とからなる樹脂組成物を中間層用樹脂としたほかは、実施例7と同様にして多層ダイレクトブロー容器を成形し、同様の落下テストを行った。この容器は1回目の落下で破袋し、耐衝撃性が不良であつ

た。

#### 実施例 8

エチレン含量が44モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.1モル%、MIが5.5g/10分のEVOH 70部とエポキシ当量が2900で、MIが4.1/10分のグリシジルメタクリレートランダム共重合変性低密度ポリエチレン30部とからなる平均厚み20μの中間層と、該中間層の両側に酢酸ビニル含量8重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体からなる平均厚み各150μの表面層を有し、各層間に厚み15μの酢酸ビニル含量20重量%、無水マレイン酸含量0.5重量%の無水マレイン酸変性エチレン-酢酸ビニル共重合体からなる接着性樹脂層を介して配された全層平均厚み350μの積層チューブを3基の押出機、3種5層用多層ダイヘッドを用いて共押出・ダイレクトブロー成形により得た。なお、ここで中間層に用いた樹脂組成物は、あらかじめ押出機によりブレンドしたペレットを用いた。得られたチューブの胴部中央を幅15mmで切断し、ループステイフネステスターにより10mm圧縮

したときの反発力は700mgであつた。

#### 比較例 11

実施例 8 において、中間層にエチレン含量が44モル%、酢酸ビニル成分のけん化度が99.1モル%、MIが5.5g/10分のEVOHを単独で用いたほかは、実施例 8 と同様にして多層チューブを成形し、ループステイフネステストを行ったところ、反発力は1500mgであつた。

#### F. 発明の効果

本発明の樹脂組成物は、透明性、ガスバリアー性が良好で、EVOH単体と比べ柔軟性が格段に高い。当該樹脂組成物を少なくとも1層含む積層体は、耐落下衝撃性、エアバック防止性、スキップバック適性、シュリンクフィルム適性に優れた積層体としてきわめて有用である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代理人 弁理士 本多 堅